Ueber

Amidodisulfobenzolsäuren und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät zu Freiburg i. Br.

ACAD
LUGD BA
BIBL.

vorgelegt von

Otto Zander
aus Neustrelitz.

Greifswald.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von F. W. Kunike.
1879.

Seinen

theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Bereits im Jahre 1856 hatten *Hoffmann* und *Buckton*[1]) nachdem sie beim Kochen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure nur Sulfanilsäure erhalten hatten, eine Amidodisulfobenzolsäure dargestellt, indem sie Sulfanilsäure längere Zeit im Luftbade auf 160°—170° mit rauchender Schwefelsäure erhitzten. Da indess die Reinigung derselben mit grossen Schwierigkeiten und Verlust an Material verbunden war, so beschränkten sie sich darauf das Barium- und Silbersalz darzustellen und zu analysiren. Von *Drebes*[2]) wurde die Untersuchung dieser Säure im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen, jedoch gelangte auch er zu nicht viel günstigeren Resultaten. Später stellte *Heinzelmann*[3]) zwei Amidodisulfobenzolsäuren dar, indem er die beiden, durch Nitriren der Metadisulfobenzolsäure erhaltenen Nitrodisulfobenzolsäuren durch Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die Amidosäuren überführte. Gelegentlich der Darstellung dieser beiden Säuren, welche derselbe als α und β Amidometadisulfobenzolsäure bezeichnete, machte er die Beobachtung, dass die sauren Salze sich durch grössere Krystallisationsfähigkeit vor den neutralen auszeichneten, woraus der Schluss gezogen werden konnte, dass die von *Hoffmann* und *Buckton* dargestellte Säure sich analog verhalten und so durch Darstellung des sauren Blei- oder Bariumsalzes eine reinere, zur weiteren Untersuchung brauchbare Säure erhalten würde.

Auf Wunsch des Herrn Professor Dr. *Limpricht* nahm ich daher diese Arbeit von Neuem auf, um später, nachdem ich die, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Sulfanilsäure erhaltene Amidodisulfobenzolsäure (Disulfanilsäure),

sowie einige ihrer Derivate, besonders die durch Einwirkung von salpetriger Säure und Brom auf dieselbe entstehenden, genauer untersucht hatte, auch die Meta- und Orthoamidosulfobenzolsäure in gleicher Weise mit rauchender Schwefelsäure zu behandeln.

Es sind diese Untersuchungen in sofern von Interesse, als man einerseits bei der bekannten Stellung der NH_2 Gruppe zu einer SO_3H Gruppe, nach Ueberführung der Amidosäure in die Diazoverbindung und Zersetzung der letzteren mit absolutem Alcohol hoffen durfte, eine der beiden schon bekannten Disulfobenzolsäuren zu erhalten und so die Stellung der zweiten SO_3H Gruppe in den Amidosäuren zu ermitteln, andererseits aber die Annahme nicht ausgeschlossen war, auf diese Weise zu einer neuen, der dritten, nach der *Kekulé*'schen Theorie möglichen Disulfosäure, der Orthodisufobenzolsäure zu gelangen. Wenn sich diese letztere Annahme indessen, wie die späteren Untersuchungen zeigten, nicht verwirklichte, so kann der Grund für diese Erscheinung nur in dem abweichenden Verhalten der Orthoverbindungen, wie ich später zeigen werde, gesucht werden.

I. Abschnitt.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Sulfanilsäure.

I. Disulfanilsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_2,\end{cases} 2H_2O.$$

Die zur Darstellung der Disulfanilsäure erforderliche Sulfanilsäure wurde nach der von *Schmitt*[4]) zuerst angegebenen Vorschrift dargestellt. Um dieselbe in die Disulfanilsäure überzuführen, wurde nach den Angaben von *Hoffmann* und *Buckton* die entwässerte Sulfanilsäure in einem trocknen Glaskolben mit ungefähr dem gleichen Volumen nicht zu stark rauchender Schwefelsäure zum dünnen Brei gemischt und im Oelbade 7 Stunden auf 180° erhitzt, darauf die erkaltete syrupdicke, dunkel gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Kalkhydrat neutralisirt. Bei dieser Operation schlägt sich der Farbstoff auf dem ausgeschiedenen Gyps nieder, während die beim Coliren ablaufende, disulfanilsaures Calcium enthaltende Lösung völlig klar und hell erscheint und sich erst beim weiteren Eindampfen etwas roth färbt. Das ziemlich weit eingedampfte Filtrat wurde darauf zur Entfernung des Kalk's mit Schwefelsäure und Weingeist versetzt und die freie, noch Schwefelsäure enthaltende Disulfanilsäure, nach dem Abdestilliren des Weingeist's zum Theil mit kohlensaurem Blei neutralisirt, worauf sich beim Eindampfen, aus der heissen Lösung fast reines saures disulfanilsaures Blei abschied, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Um nun die reine Säure zu erhalten, wurde die wässrige Lösung des sauren Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die farblose, vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung erst im Wasserbade vom Schwefelwasserstoff befreit und darauf über Schwefelsäure gestellt. Die reine Disulfanilsäure krystallisirt, nach längerem Stehen der syrupdicken, rothen Lösung über

Schwefelsäure in kleinen, aus microscopischen Nadeln bestehenden, rosafarbenen, in Wasser und Weingeist (entgegen den Angaben von *Hoffmann* und *Buckton*) leicht löslichen, in Aether unlöslichen Warzen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Auf Zusatz von Brom zur verdünnten Lösung der Disulfanilsäure scheidet sich Tribromanilin (Schmelzpct. 118°,5) ab. 0,6022 Gr. lufttrocken verlor. bei 100° 0,0792 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 12,5 %.	13,1 %.

Die Disulfanilsäure bildet sowohl neutrale, wie saure Salze, von denen letztere besonders aus der, mit überschüssiger Säure versetzten Lösung gut krystallisiren. Die neutralen Salze sind in Wasser sehr leicht, die sauren darin wenig schwerer löslich, während beide in Weingeist meist unlöslich sind. Erstere werden dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit den Carbonaten der Metalle, letztere durch Zusatz von noch einem Molecül Säure zur Lösung der neutralen Salze.

Die Disulfanilsäure findet sich auch in den Mutterlaugen der Sulfanilsäure.

Saures disulfanilsaures Blei.

$$\left(C_6H_3\begin{<}\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{matrix}\right)_2 Pb,\ 6\ H_2O \text{ oder } 1\ H_2O.$$

Kleine, farblose, meist zu Krusten vereinigte, concentrisch gruppirte Prismen, die in kaltem Wasser langsam, in heissem sehr leicht löslich, in Weingeist unlöslich sind und 6 oder 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

1) 0,9260 Gr. luftrock. verlor. bei 160° 0,1186 Gr. H_2O (6 Mol.)
2) 1,1278 Gr. luftrock. verlor. bei 160° 0,0268 Gr. H_2O (1 Mol.)
0,4960 Gr. wasserfrei lieferten 0,2112 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 1) 13,1 %.	12,9 %.
2) 2,5 %.	2,37 %.
Pb = 29,1 %.	29,0 %.

Disulfanilsaures Blei.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2\end{cases}Pb,\ 2H_2O.$$

Sehr harte, aus hellgelben Warzen bestehende, in Wasser sehr leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Krusten, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

1,0420 Gr. lufttrock. verlor. bei 180° 0,0754 Gr. H_2O.

0,4848 Gr. wasserfrei lieferten 0,3220 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 7,2 %	7,3 %
Pb = 45,2 %	45,3 %

Saures disulfanilsaures Barium.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba,\ H_2O.$$

Kleine weisse, aus microscopischen Nadeln bestehende Warzen mit 1 Mol. Krystallwasser oder krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser langsam, in heissem leicht, in Weingeist nicht löslich ist.

0,7338 Gr. lufttrock. verlor. bei 160° 0,0200 Gr. H_2O.

0,5326 Gr. wasserfrei lieferten 0,1910 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 2,7 %	2,7 %
Ba = 21,4 %	21,1 %

Disulfanilsaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2\end{cases}Ba,\ 3H_2O.$$

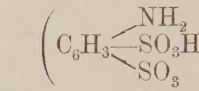
Gelbliche, meist vereinigte, vierseitige Tafeln, die in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht löslich sind und 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,9150 Gr. lufttrock. verlor. bei 160° 0,1148 Gr. H_2O.

0,6488 Gr. wasserfrei lieferten 0,3840 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 12,2 %	12,5 %
Ba = 35,3 %	34,8 %

Saures disulfanilsaures Calcium.

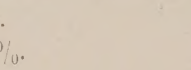


Feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln oder microscopische, sechsseitige, wasserfreie Blättchen.

0,5810 Gr. trocken lieferten 0,1448 Gr. $CaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
Ca = 7,5 %.	7,3 %.

Disulfanilsaures Calcium.



Kleine weisse, häufig zu Warzen vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.5608 Gr. lufttrock. verloren bei 180° 0,0616 Gr. H_2O.

0,5214 Gr. wasserfrei lieferten 0,2400 Gr. $CaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 11,0 %.	10,9 %.
Ca = 13,7 %.	13,5 %.

Saures disulfanilsaures Kalium.

Feine, weiche, seidenglänzende, meist concentrisch gruppirte, in Wasser sehr leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Nadeln, die 1 Mol Krystallwasser enthalten. Meist erstarrt die heisse concentrirte Lösung beim Erkalten zum weichen Krystallbrei, welcher durch Auswaschen mit Weingeist von den anhaftenden Mutterlaugen befreit wird.

0,8450 Gr. lufttrock. verloren bei 170° 0,0490 Gr. H_2O.

0,5884 Gr. wasserfrei lieferten 0,1746 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,8 %.	5,8 %.
K = 13,4 %.	13,3 %.

Disulfanilsaures Kalium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3K)_2,H_2O.\end{cases}$$

Sehr harte, in Wasser sehr leicht lösliche, in Weingeist unlösliche, gelbliche, meist zu Krusten vereinigte, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen.

0,9382 Gr. lufttrock. verloren bei 200° 0,0460 Gr. H_2O.

0,5820 Gr. wasserfrei lieferten 0,3058 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,1 %	4,9 %
K = 23,8 %	23,5 %

Saures disulfanilsaures Ammonium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3NH_4,2H_2O.\end{cases}$$

Grosse, weisse, an der Luft bald röthlich werdende, aus microscopischen Nadeln bestehende, in Wasser sehr leicht, in Weingeist schwer lösliche Warzen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,8692 Gr. lufttrock. verloren bei 170° 0,1026 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 11,7 %	11,8 %

Disulfanilsaures Ammonium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3\,NH_4)_2,\,H_2O.\end{cases}$$

Kleine, sechsseitige, gelblich gefärbte, durchsichtige, in Wasser sehr leicht, in Weingeist schwer lösliche Säulen, die 1 Mol Krystallwasser enthalten.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,9 %	6,0 %

Saures disulfanilsaures Silber.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3Ag.\end{cases}$$

Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln oder Tafeln, die

in Wasser leicht löslich sind, sich am Licht schwärzen und kein Krystallwasser enthalten.

0,5574 Gr. trocken lieferten 0,2260 Gr. AgCl.

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 30 %	30 %

Disulfanilsaures Silber.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3Ag)_2\end{cases}.$$

Gut ausgebildete, concentrisch gruppirte, farblose, am Licht schwarz werdende, krystallwasserfreie, in Wasser leicht lösliche Prismen.

0,5870 Gr. trocken lieferten 0,3582 Gr. AgCl.

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 46,2 %	45,9 %

2. Diazometadisulfobenzolsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\\SO_3H\end{cases}N.$$

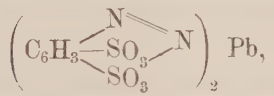
Die freie Diazometadisulfobenzolsäure wurde bereits von *Drebes* durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung der Disulfanilsäure und Zusatz von viel Aether als rothbraunes Oel erhalten. Dasselbe war nur schwierig fest zu erhalten und zersetzte sich an der Luft sehr bald wieder. Von mir wurde dieser Versuch nur im Kleinen wiederholt und zwar mit demselben Resultate. Ich zog es daher vor, die sauren Salze der Disulfanilsäure, welche sehr gute Diazoverbindungen lieferten, direct zu diazotiren, ebenso behandelte ich später einige neutrale Salze derselben Säure mit salpetriger Säure, wobei dieselben Verbindungen, wie beim Diazotiren der ersteren erhalten wurden. Aus diesem Grunde kann ich mich der Ansicht von *P. Griess*[1]) über die Constitution der Diazoverbindungen nicht anschliessen, muss vielmehr annehmen, dass das von der NH_2 Gruppe im Benzolkern zurückbleibende Stickstoffatom und der SO_3 Rest noch ein Stickstoff-

atom binden, also ein Wasserstoff der SO_3H Gruppe und nicht ein solcher im Bezolkern durch Stickstoff ersetzt ist. Die Diazometadisulfobenzolsäure ist demnach eine einbasische Säure, der die oben angegebene Formel zukommt und die nur eine Reihe von Salzen liefert. Auch *Heinzelmann* gelangte, entgegen seiner Anfangs ausgesprochenen Ansicht[6]) später zu demselben Resultate[7]).

Die Salze der Diazometadisulfobenzolsäure lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, zersetzen sich beim Kochen mit Weingeist unter Druck, Wasser und Bromwasserstoffsäure unter Stickstoffentwickelung zu den entsprechenden sauren disulfo-phenoldisulfo- und bromdisulfobenzolsauren Salzen. Beim Schlag explodiren sie nicht, verbrennen aber auf Platinblech erhitzt lebhaft unter starkem Aufblähen und Hinterlassung von schwer verbrennender Kohle, durch Weingeist werden sie aus ihrer wässrigen Auflösung krystallinisch gefällt.

a. Einwirkung von salpetriger Säure auf die sauren disulfanilsauren Salze.

Diazometadisulfobenzolsaures Blei.



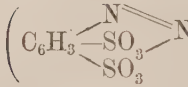
Erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in die concentrirte, mit Eis abgekühlte Lösung des sauren disulfanilsauren Blei's bis zum Beginn von Stickstoffentwicklung, worauf sich auf Zusatz von starkem Weingeist (95 %) nach längerem Stehen das diazometadisulfobenzolsaure Blei als weisses krystallinisches Pulver abscheidet. Es bildet feine microscopische Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser.

0,6210 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 36,2 Cbc. N (0° u. 760 mm.) = 0,04547 Gr. N.

0,6210 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,2394 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden,
N = 7,17 %.	7,32 %.
Pb = 26,3 %.	26,3 %.

Diazometadisulfobenzolsaures Barium.



Wird in die concentrirte, mit Eis abgekühlte Lösung des sauren disulfanilsauren Barium's ein nicht zu schneller Strom von salpetriger Säure geleitet, so färbt sich die Anfangs gelbliche Lösung erst rothbraun, wird dann beim fortgesetzten Einleiten heller, bis sich das diazometadisulfobenzolsaure Barium als weisser Niederschlag abscheidet. Dasselbe bildet weisse, glänzende, schiefrhombische, microscopische Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,6822 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 43,6 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,05477 Gr. N.

0,6822 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,2222 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
N = 8,0 %.	8,0 %.
Ba = 19,6 %.	19,1 %.

Diazometadisulfobenzolsaures Calcium.

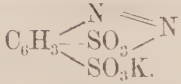
In gleicher Weise, wie das Bariumsalz aus der Lösung des sauren disulfanilsauren Calcium's, jedoch in etwas grösserer Menge, als das erstere, durch Einleiten von salpetriger Säure erhalten. Es krystallisirt in feinen, weissen, an der Luft bald gelb werdenden Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,3592 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 26,2 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,03291 Gr. N.

0,2768 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,0626 Gr. $CaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden
N = 9,3 %.	9,14 %.
Ca = 6,6 %.	6,5 %.

Diazometadisulfobenzolsaures Kalium.



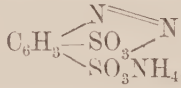
Wird die concentrirte, mit Eis abgekühlte Lösung des sauren disulfanilsauren Kalium's mit salpetriger Säure behandelt, so erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus feinen, microscopischen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten, besteht.

0,6886 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 51,3 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,06444 Gr. N.

0,3004 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,0852 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
N = 9,2 %.	9,3 %.
K = 12,9 %.	12,7 %.

Diazometadisulfobenzolsaures Ammonium.



In gleicher Weise wie das Kaliumsalz aus der Lösung des sauren disulfanilsauren Ammonium's erhalten, besteht der sich abscheidende Krystallbrei aus feinen, weissen, krystallwasserfreien Nadeln.

0,4652 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 37,3 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,04685 Gr. N.

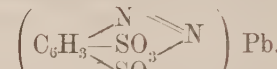
0,5852 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten beim Kochen mit Kalilauge 0,0323 Gr. NH_3.

Berechnet.	Gefunden.
N = 9,96 %.	10,07 %.
NH_3 = 6,0 %.	5,5 %.

b. Einwirkung von salpetriger Säure auf die neutralen disulfanilsauren Salze.

Der Versuch, die neutralen Salze zu diazotiren, wurde Anfangs mit dem neutralen disulfanilsauren Blei angestellt,

jedoch passten die aus den Analysen erhaltenen Zahlen weder auf die Formel $C_6H_2N_2(SO_3)_2Pb$ noch auf die Formel



Es wurde daher von einer weiteren Untersuchung des Bleisalzes Abstand genommen und der Versuch mit den neutralen Barium- und Kaliumsalzen wiederholt.

Diazometadisulfobenzolsaures Barium aus neutr. disulf. Barium.

Wird in die concentrirte mit Eis stark abgekühlte Lösung des neutralen disulfanilsauren Barium's salpetrige Säure geleitet, so scheidet sich bald ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus microscopischen Tafeln besteht. In dem hiervon getrennten Filtrat scheidet sich bei noch einmaligem Einleiten von salpetriger Säure ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag ab, welcher unter dem Microscop dieselbe Krystallform zeigte. Beide Niederschläge wurden getrennt analysirt, gleichzeitig aber im Filtrat salpetersaures Barium nachgewiesen.

I. 0,5352 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 34,2 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,04295 Gr. N = 8 % N.

0,5352 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,1796 Gr. $BaSO_4$ = 19,7 % Ba.

II. 0,6474 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 37,4 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,04698 Gr. N = 7,25 % N.

0,6474 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,2304 Gr. $BaSO_4$ = 20,8 % Ba.

Diazometadisulfobenzolsaures Kalium aus neutr. disulf. Kalium.

Leitet man in die mit Eis gekühlte, concentrirte Lösung des neutralen disulfanilsauren Kalium's salpetrige Säure, bis die, sich zuerst tief roth färbende Lösung allmählig entfärbt wird, so entsteht bald ein weisser krystallinischer Niederschlag, der aus kleinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln besteht. Beim weiteren Einleiten von salpetriger Säure in das vom Niederschlage getrennte Filtrat, scheidet sich ebenfalls noch

Diazoverbindung ab, die wiederum für sich analysirt wurde. In den Mutterlaugen fand sich salpetersaures Kalium.

I. 0,4344 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 31,8 Cbc. N (0^0 u. 760 mm) = 0,03994 Gr. N = 9,2 %.

0,2468 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,0700 Gr. K_2SO_4 = 12,7 % K.

II. 0,3776 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 27,1 Cbc. N (0^0 u. 760 mm) = 0,03404 Gr. N = 9 %.

Vergleicht man die hier gefundenen Zahlen mit den für das diazometadisulfobenzolsaure Barium und Kalium berechneten, so ersieht man, dass sowohl Stickstoff-, wie Barium- resp. Kalium-Gehalt der eben beschriebenen Verbindungen mit ersteren vollständig übereinstimmen. Der bei der zweiten Krystallisation des Bariumsalzes etwas zu niedrig gefundene Stickstoff- und zu hoch gefundene Bariumgehalt scheint von einer geringen Menge neutralen disulfanilsauren Barium's herzurühren, welches durch den, zum Auswaschen des zuerst gefällten Niederschlages verwandten Weingeist ausgeschieden wird. Für die Identität dieser Salze mit aus den sauren disulfanilsauren Salzen erhaltenen Diazoverbindungen sprechen ferner die Krystallform, sowie der Krystallwassergehalt, welche in beiden Fällen dieselben sind.

Bariumsalz.

Berechnet.	Gefunden.
N = 8,0 %.	I. 8,0 %.
	II. 7,25 %.
Ba = 19,6 %.	I. 19,7 %. II. 20,8 %.

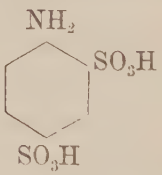
Kaliumsalz.

N = 9,2 %.	I. 9,2 %. II. 9,0 %.
K = 12,9 %.	I. 12,7 %.

Um nun die Stellung der beiden SO_3H Gruppen, sowohl in der Disulfanilsäure, wie in der von ihr sich ableitenden Diazodisulfobenzolsäure zu ermitteln, wurde das diazodisulfobenzolsaure Calcium, welches in grösserer Menge vorhanden

war unter Druck mit absolutem Alcohol zersetzt, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung und Bildung von Aldehyd disulfobenzolsaures Calcium abschied, während die gleichzeitig gebildete Disulfobenzolsäure gelöst blieb. Das Calciumsalz wurde nach dem Verdunsten des Weingeistes mit kohlensaurem Kalium in das Kaliumsalz übergeführt, letzteres in einer Schale zur Trockne gebracht und, mit Phosphorpentachlorid gemischt durch gelindes Erwärmen in das Disulfobenzolchlorür verwandelt. Letzteres schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether bei 60° und scheint demnach mit dem zuerst von *Körner* und *Monselise*[8]) dargestellten Metadisulfobenzolchlorür (Schmelzpct. 63°) identisch zu sein. (Der Schmelzpunkt des Chorür's konnte durch öfteres Umkrystallisiren nicht erhöht werden). Um diese Identität noch sicherer nachzuweisen, wurde das Chlorür mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einer Porcellanschale im Wasserbade erhitzt, zur Trockne verdunstet, mit wenig Wasser angerieben, um Chlorammonium zu entfernen, und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das gebildete Amid scheidet sich beim Erkalten in weissen, bei 228° schmelzenden Nadeln ab und ist demnach unzweifelhaft identisch mit dem von *Körner* und *Monselise* dargestellten, bei 229° schmelzenden Metadisulfobenzolamid.

Da demnach unzweifelhaft die beiden SO_3H Gruppen in der Disulfanilsäure zu einander in der Meta-Stellung sich befinden, so kommt derselben, da in diesem Falle der Theorie nach nur eine Disulfosäure entstehen kann, folgende Structur zu.



Dieselbe Formel hat auch *Heinzelmann* für seine β Amidometadisulfobenzolsäure angenommen[9]) und ein Vergleich der beiden Säuren ergiebt, dass dieselben in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen, dass ferner sowohl die Salze der

Disulfanilsäure, als auch die der Diazometadisulfobenzolsäure denselben Krystallwassergehalt, wie die Salze der ϛ Amidometadisulfobenzolsäure resp. der ϛ Diazometadisulfobenzolsäure besitzen, auch in den Krystallformen fast vollständig übereinstimmen.

3. Brommetadisulfobenzolsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3H)_2\end{cases}.$$

Da die Diazometadisulfobenzolsäure nur sehr schwierig zu erhalten ist, so wurde eine Behandlung derselben mit Bromwasserstoffsäure unterlassen und die bedeutend leichter darzustellenden Salze derselben zu diesem Zwecke verwandt.

Zur Darstellung der reinen Brommetadisulfobenzolsäure wurde das, durch Zersetzung des diazometadisulfobenzolsauren Kalium's mit Bromwasserstoffsäure erhaltene brommetadisulfobenzolsaure Kalium in das Chlorür übergeführt und letzteres mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° zersetzt. Nach dem Verdunsten der sich gleichzeitig bildenden Salzsäure scheidet sich aus der zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung die Brommetadisulfobenzolsäure in feinen, durchsichtigen Nadeln ab, die unter Wasseraufnahme an der Luft bald wieder zerfliessen, wesshalb eine genauere Untersuchung derselben, besonders die Bestimmung des Krystallwasser's unterbleiben musste. Die Brommetadisulfobenzolsäure bildet nur neutrale, sehr leicht lösliche Salze, während der Versuch saure Salze zu erhalten, nicht gelang.

Brommetadisulfobenzolsaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3)_2\,Ba,\,4H_2O.\end{cases}$$

Wird diazometadisulfobenzolsaures Barium mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Wasserbade erhitzt, so findet die Einwirkung unter lebhafter Stickstoffentwicklung statt, während nach vollendeter Zersetzung die Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure wird derselbe in heissem Wasser gelöst und

zur Neutralisation der gleichzeitig entstandenen freien Brommetadisulfobenzolsäure mit kohlensaurem Barium behandelt. Das brommetadisulfobenzolsaure Barium scheidet sich aus der zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung in kleinen, weissen, aus microscopischen Nadeln bestehenden, in Wasser sehr leicht löslichen, 4 Mol. Krystallwasser enthaltenden Warzen ab, die erst nach öfterem Umkrystallisiren rein erhalten wurden.

I. 0,4498 Gr. lufttrock. verloren bei 150° 0,0622 Gr. H_2O.
II. 0,4632 Gr. lufttrock. verloren bei 180° 0,0646 Gr. H_2O.
I. 0,5704 Gr. wasserfrei lieferten 0,2914 Gr. $BaSO_4$.
II. 0,3342 Gr. wasserfrei lieferten 0,1724 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 13,7 %.	I. 13,8 % II. 13,9 %.
Ba = 30,3 %.	I. 30,0 % II. 30,3 %.

Brommetadisulfobenzolsaures Kalium.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3K)_2,\end{cases} H_2O.$$

Wie das Bariumsalz durch Zersetzung des diazometadisulfobenzolsauren Kalium's mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt es in kleinen, weissen, sehr harten, zu Krusten vereinigten, in Wasser sehr leicht löslichen Warzen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,3388 Gr. lufttrock. verloren bei 150° 0,0150 Gr. H_2O.
0,2082 Gr. wasserfrei lieferten 0,0930 Gr. K_2SO_4.
0,6612 Gr. wasserfrei lieferten 0,3072 Gr. Ag Br.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 4,37 %.	4,42 %.
K = 19,9 %.	20,07 %.
Br = 20,3 %.	19,8 %.

Brommetadisulfobenzolsaures Silber.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3Ag)_2.\end{cases}$$

Erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Silber, bildet es kleine, concentrisch gruppirte, zuweilen zu

Krusten vereinigte, braun gefärbte, zugespitzte Prismen, die sich in Wasser leicht lösen, am Licht unter Schwarzfärbung sich zersetzen und kein Krystallwasser enthalten.

0,7400 Gr. trocken liefert: 0,3962 Gr. Ag Cl.

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 40,67 %	40,3 %

Brommetadisulfobenzolchlorür.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2Cl)_2\end{cases}.$$

Trocknes Kaliumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid innig gemischt und die Einwirkung durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Das so dargestellte, im Winter sofort feste Chlorür wurde, nach öfterem Waschen mit kaltem Wasser, mehrmals aus absolutem Aether umkrystallisirt. Dasselbe setzt sich an den Wänden des Gefässes in langen, dicht vereinigten Nadeln an, während sich am Boden desselben aus feinen, weissen Nadeln bestehende Warzen finden. Es ist ziemlich schwer in Aether löslich und schmilzt bei 103° – 105°.

Brommetadisulfobenzolamid.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2NH_2)_2\end{cases}.$$

Durch Erwärmen des Chlorür's mit concentrirtem Ammoniak erhalten, scheidet es sich aus der ziemlich concentrirten Lösung nach öfterem Umkrystallisiren in feinen, weissen Nadeln ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und bei 238° schmelzen.

Diese Brommetadisulfobenzolsäure ist identisch mit der von *Heinzelmann* aus den β diazometadisulfobenzolsauren Salzen durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure dargestellten β Brommetadisulfobenzolsäure,[10]) da sowohl deren Kaliumsalz, wie Chlorür und Amid mit den von mir erhaltenen entsprechenden Verbindungen in Krystallform und Schmelz-

punkt übereinstimmen. Auch liess sich die Identität derselben aus der oben nachgewiesenen Identität der Disulfanilsäure mit *Heinzelmann's* β Amidometadisulfobenzolsäure schliessen und liefert die eben nachgewiesene Identität der beiden Bromdisulfosäuren einen weiteren Beweis für die Identität der beiden Ammidodisulfosäuren.

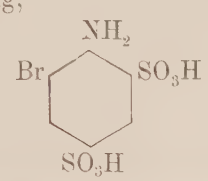
Ferner scheint die Brommetadisulfobenzolsäure identisch zu sein mit der von *Nölting* durch Ueberleiten von Schwefelsäureanhydrid-Dampf über Parabromsulfobenzolsäure[11]), bis zur völligen Verflüssigung der letzteren und zehnstündiges Erhitzen der Flüssigkeit auf 200°—220°, dargestellten Bromdisulfobenzolsäure. Derselbe stellte ebenfalls ein sehr leicht lösliches Bariumsalz, sowie ein bei 102°—105° schmelzendes Chlorür dar. Es ist wohl anzunehmen, dass die Parabromsulfobenzolsäure sich in diesem Falle, wie die Sulfanilsäure verhält und bei Aufnahme einer zweiten SO_3H Gruppe, diese zur ersten in die Meta-Stellung tritt.

II. Abschnitt.

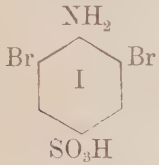
Einwirkung von Brom auf Disulfanilsäure

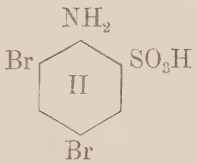
Bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Disulfanilsäure entstehen unter Abscheidung von Tribromanilin (Schmpct. 118,°5) Monobromdisulfanilsäure und Bibromamidosulfobenzolsäure, während ein Theil der Disulfanilsäure unverändert bleibt. Die Disulfanilsäure verhält sich demnach in diesem Falle, wie die Sulfanilsäure[12]) und die Orthoamidosulfobenzolsäure[13]), welche beide bei Behandlung mit Brom neben symmetrischem Tribromanilin und unter Abspaltung von Schwefelsäure eine Bibrom resp. eine Brom- und Bibromamidosulfobenzolsäure liefern. Es lassen sich nun, da *Körner* die Stellung des bei 118°,5 schmelzenden Tribromanilin's als 1:2:4:6 nachgewiesen hat, aus der Bildung desselben Rückschlüsse auf die Stellung der in den Benzolkern eintretenden Brom-Atome machen.

Unzweifelhaft bleibt für die Bromdisulfanilsäure, da die Constitution der Disulfanilsäure mit Sicherheit nachgewiesen ist, folgende Structur übrig,



während der Theorie nach für die entstehende Bibromamidosulfobenzolsäure, jenachdem die in der Stellung 2 oder 4 stehende SO_3H Gruppe durch Brom ersetzt wird, folgende beide Fälle möglich sind.





Erstere Formel kommt der von *Schmitt*[14]) zuerst dargestellten Bibromsulfanilsäure zu, während die zweite von *Limpricht* und *Bernsen*[15]) für die aus der Orthoamidosulfobenzolsäure erhaltene Bibromamidosulfobenzolsäure, sowie von *Lenz*[16]) für seine Amidobibromsulfobenzolsäure, welche er durch Amidiren der, aus der Bibromsulfobenzolsäure erhaltenen Nitrobibromsulfobenzolsäure darstellte, aufgestellt ist. Beide Säuren geben nach dem Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung mit absolutem Alcohol eine Bibromsulfobenzolsäure, deren gut krystallisirendes Chlorür bei 57°,5 schmilzt. Dasselbe Chlorür erhielt auch ich aus der von mir dargestellten Bibromamidosulfobenzolsäure, während beim Behandeln der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure eine Tribromsulfobenzolsäure entstand, deren Chlorür bei 130° schmilzt. Dieselbe ist also identisch mit der Bibromsulfanilsäure von *Schmitt*, aus welcher *Lenz*[17]) ein bei 127° schmelzendes Tribromsulfobenzolchlorür erhielt, während das von *Limpricht*[18]) aus der Bibromorthoamidosulfobenzolsäure dargestellte Tribromsulfobenzolchlorür bei 86° schmilzt.

Die Operation wurde folgendermassen ausgeführt.

Zu einer verdünnten Lösung der Disulfanilsäure wird die berechnete Menge Brom tropfenweise zugesetzt, wobei die Farbe des Brom's schnell verschwindet, ohne dass merkliche Wärmeentwickelung stattfindet, während gleichzeitig Tribromanilin in röthlichen Flocken gefällt wird und das Gemenge der oben angeführten Säuren in Lösung bleibt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle bei der Einwirkung von Brom entstandene Bromwasserstoffsäure entfernt war, worauf zur Trennung der Säuren der Rückstand in viel heissem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Barium neutralisirt wurde. Beim Erkalten der vom schwefelsauren Barium abfiltrirten Lösung scheidet sich das bibromamidosulfobenzolsaure Barium in langen, weissen, an der Luft bald rothwerdenden Nadeln ab, während das bromdisulfanilsaure Barium neben disulfanilsaurem Barium in den Mutterlaugen zurückbleibt. Da das bromdisulfanilsaure Barium trotz wiederholten Umkrystallisiren's nicht rein erhalten werden konnte, so wurde das saure Bariumsalz dargestellt, welches bedeutend schwerer löslich ist, als das neutrale. Aus demselben wurde durch vorsichtiges Ausfällen mit Schwefelsäure die freie Säure gewonnen.

I. Bromdisulfanilsäure.

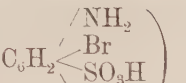
$$C_6H_2\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_2\\Br\end{cases},\ H_2O.$$

Kleine, weisse, aus microscopischen Nadeln bestehende Warzen oder feine, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie an der Luft und beim Stehen über Schwefelsäure leicht verlieren. Die Bromdisulfanilsäure bildet sowohl neutrale, wie saure Salze, von denen letztere schwerer löslich sind, als erstere und sich bei stärkerem Erhitzen leicht zersetzen.

0,7296 Gr. lufttrock. verloren bei 120° 0,0306 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,14 %	4,19 %

Saures bromdisulfanilsaures Barium.



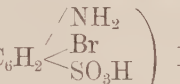
Kleine, weiche, schwach röthliche, aus microscopischen Nadeln bestehende, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliche, 5 Mol. Krystallwasser enthaltende Warzen.

0,9288 Gr. lufttrocken verloren bei 145° 0,1008 Gr. H_2O.

0,7440 Gr. wasserfrei lieferten 0,2192 Gr. $BaSO_4$

Berechnet	Gefunden
H_2O = 10,1 %.	10,6 %.
Ba = 17,14 %.	17,03 %.

Saures bromdisulfanilsaures Blei.



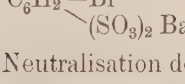
Dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Blei unter Zusatz von 1 Mol. freier Säure. Es bildet kleine, weiche, aus microscopischen Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Warzen, die 5 Mol. Krystallwasser enthalten und sich beim Erhitzen über 150° zersetzen.

0,9024 Gr. lufttrock. verloren bei 115° 0,0848 Gr. H_2O.

0,5281 Gr. wasserfrei lieferten 0,1876 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 9,38 %.	9,39 %.
Pb = 23,81 %.	24,25 %.

Bromdisulfanilsaures Barium.



Erhalten durch Neutralisation des sauren Salzes mit kohlensaurem Barium und Umkrystallisiren des durch Weingeist

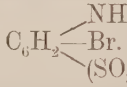
gefällten Salzes. Ein anderer Theil wurde durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Barytwasser dargestellt. Es bildet kleine weisse, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliche, aus microscopischen Nadeln bestehende, harte Warzen, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,6558 Gr. lufttrock. verloren bei 160° 0,0668 Gr. H_2O.

0,5894 Gr. wasserfrei lieferten 0,2900 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.		Gefunden.
H_2O	= 10,36 %	10,2 %
Ba	= 29,3 %	28,9 %

Bromdisulfanilsaures Ammonium.



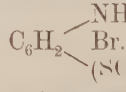
Gut ausgebildete, hellgelbe, durchsichtige, zuweilen zu Krusten vereinigte, in Wasser leicht lösliche, sechsseitige Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Uebergiessen des trockenen Salzes mit concentrirter Salpetersäure findet, unter Entwicklung dunkelrother Dämpfe, so lebhafte Reaction statt, dass zur Ausführung der Brombestimmung verdünnte Salpetersäure verwandt werden musste.

0,5362 Gr. lufttrocken verloren bei 130° 0,0500 Gr. H_2O.

0,5032 Gr. wasserfrei lieferten 0,2580 Gr. AgBr.

Berechnet.		Gefunden.
H_2O	= 8,95 %	9,3 %
Br.	= 21,86 %	21,82 %

Bromdisulfanilsaures Kalium.



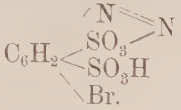
Kleine, gelbliche, meist concentrisch gruppirte, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,4950 Gr. lufttrock. verloren bei 120° 0,0418 Gr. H_2O.

0,2892 Gr. wasserfrei lieferten 0,1218 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.		Gefunden.
H_2O	= 8,1 %	8,4 %
K	= 19,1 %	18,95 %

2. Diazobrommetadisulfobenzolsäure.

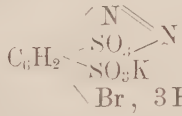


Leitet man in die concentrirte wässrige Lösung der Bromdisulfanilsäure einen langsamen Strom von salpetriger Säure bis zum Aufsteigen von Stickstoffblasen, so scheidet sich auf Zusatz von Aether-Weingeist die Diazobrommetadisulfobenzolsäure in kleinen microscopischen, theils rhombischen, theils quadratischen, weissen Tafeln ab. Dieselbe ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, zersetzt sich beim Kochen mit ersterem sehr leicht und verpufft, auf Platinblech erhitzt lebhaft, während sie durch Schlag nicht explodirt. Dieselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0,1968 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 11,47 Cbc N (0° u. 760 mm) = 0,014408 Gr. N.

Berechnet.	Gefunden.
N = 7,38 %.	7,32 %.

Diazobrommetadisulfobenzolsaures Kalium.



Dargestellt durch Einleiten von salpetriger Säure in die, mit 1 Mol. freier Bromdisulfanilsäure versetzte, concentrirte Lösung des bromdisulfanilsauren Kalium's, scheidet es sich auf Zusatz von Weingeist in kleinen, zugespitzten, microscopischen Prismen ab, die in Wasser leicht löslich sind, 3 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Erhitzen auf Platinblech schnell verkohlen.

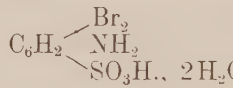
0,3908 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 19,48 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,02442 Gr. N.

0,2852 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,0588 Gr K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
N = 6,43 %.	6,12 %.
K = 9,0 %.	9,2 %.

Beim Zersetzen dieser Diazobrommetadisulfobenzolsäure mit absolutem Alcohol müsste der Theorie nach die von *Heinzelmann* dargestellte α Brommetadisulfobenzolsäure entstehen, während sie mit Bromwasserstoffsäure eine Bibromdisulfosäure liefern müsste. Leider konnten diese Untersuchungen wegen Mangel an Zeit nicht mehr ausgeführt werden.

3. Bibromamidosulfobenzolsäure.



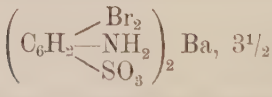
Schön ausgebildete, schwach röthliche, in Wasser leicht, in Weingeist schwer lösliche, säulenförmige, zu Krusten vereinigte Krystalle, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft leicht verwittern (Schmitt $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O).

0,5952 Gr. lufttrock. verloren bei 120° 0,0544 Gr. H_2O.

0,2796 Gr. wasserfrei lieferten 0,3148 Gr. AgBr.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 9,8 %.	9,1 %.
Br. = 48,3 %.	47,9 %.

Bibromamidosulfobenzolsaures Barium.



Weisse, an der Luft bald roth werdende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 180°, wahrscheinlich unter Bildung von Tribromanilin zersetzen und $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten (*Schmitt u. Lenz* 2 Mol.)

I. 0,9654 Gr. lufttrock. verloren bei 140° 0,0700 Gr. H_2O.

II. 0,7240 Gr. lufttrock. verloren bei 140° 0,0524 Gr. H_2O.

I. 0,3264 Gr. wasserfrei lieferten 0,0972 Gr. $BaSO_4$.

II. 0,3002 Gr. wasserfrei lieferten 0,0890 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O 7,3 %.	I. 7,2 %. II. 7,2 %.
Ba = 17,2 %.	I. 17,4 %. II. 17,5 %.

Löslichkeit.

100 Gr. Lösg. enth. nach 24 Stdn. bei 14° 0,2279 Gr. tr. Salz.
„ „ „ „ „ 48 „ „ 11° 0,2139 „ „ „
„ „ „ „ „ 72 „ „ 11° 0,1577 „ „ „

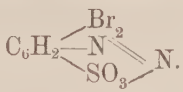
Bibromamidosulfobenzolsaures Kalium.

Kleine, röthliche, concentrisch gruppirte, in Wasser leicht lösliche, glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

0,3106 Gr. trocken lieferten 0,0720 Gr. K_2SO_4.
0,4044 Gr. „ „ 0,4072 Gr. AgBr.
0,2522 Gr. „ „ 0,1592 Gr. $BaSO_4$.

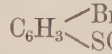
Berechnet.	Gefunden.
K = 10,61 %.	10,43 %.
Br = 43,3 %.	42,85 %.
S = 8,66 %.	8,66 %.

Diazobibromsulfobenzolsäure.



Weisse, rhombische Tafeln, die bereits von *Schmitt* und *Lenz* durch Einleiten von salpetriger Säure in die concentrirte weingeistige Auflösung der Bibromsulfanilsäure dargestellt wurden.

Bibromsulfobenzolchlorür.



Dargestellt durch Behandlung des, aus obiger Diazoverbindung, durch Zersetzung mit absolutem Alcohol und Neutralisiren der entstehenden Bibromsulfobenzolsäure mit kohlensaurem Kalium, dargestellten bibromsulfobenzolsauren Kalium's mit Phosphorpentachlorid. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus, mit Petroleumaether versetzten absolutem Aether, bildet es in Aether leicht lösliche, bei 57,°5 schmelzende, gut ausgebildete, gelbliche Krystalle.

Tribromsulfobenzolchlorür

$$C_6H_2\begin{cases}Br_3\\SO_2Cl.\end{cases}$$

Wird dieselbe Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure behandelt, so entsteht eine Tribromsulfobenzolsäure, welche nach dem Ueberführen in das Kaliumsalz und Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid ein weisses, in vierseitigen Säulen krystallisirendes, in Aether leicht lösliches Tribromsulfobenzolchlorür liefert, welches bei 130° (*Lenz* 127°) schmilzt.

III. Abschnitt.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metamidosulfobenzolsäure.

Die Behandlung der Metamidosulfobenzolsäure mit rauchender Schwefelsäure hatte ebenfalls *Drebes* vor einiger Zeit in der Absicht unternommen, durch Ueberführung der Metamidodisulfobenzolsäure in die Diazoverbindung und Behandlung der letzteren mit absolutem Alcohol zu einer neuen, der Orthodisulfobenzolsäure zu gelangen. Derselbe hat bereits einige neutrale Salze, sowie die Diazoverbindung dargestellt, letztere mit absolutem Alcohol zersetzt und durch Behandlung des unreinen Kaliumsalzes der so erhaltenen Säure mit Phosphorpentachlorid ein bei 106—108° schmelzendes Chlorür, sowie ein bei 233° schmelzendes Amid erhalten und analysirt, jedoch passte keine der ausgeführten Analysen auf die, der Theorie nach zu erwartende Disulfobenzolsäure. Umstände hinderten ihn, die Untersuchung weiter fortzusetzen. Ich unterzog mich, gestützt auf die bei der Disulfanilsäure gemachten Erfahrungen, von Neuem dieser Arbeit, in der Hoffnung ebenfalls durch Darstellung der sauren Salze der Metamidodisulfobenzolsäure reinere Verbindungen zu erhalten.

I. Metamidodisulfobenzolsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_2,\end{cases} 4H_2O.$$

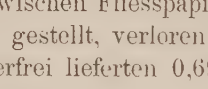
Um die Metamidosulfobenzolsäure in eine Disulfosäure zu verwandeln, wurde dieselbe zuerst in gleicher Weise, wie die Sulfanilsäure 7 Stunden im Oelbade mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, jedoch lieferte diese Methode nur den dritten Theil der angewandten Metamidosulfobenzolsäure an nicht besonders gut krystallisirendem saurem metamidodisulfobenzolsaurem Blei, wesshalb zur Darstellung folgendes Verfahren eingeschlagen wurde. Die Metamidosulfobenzolsäure wurde mit nur schwach rauchender Schwefelsäure in einem trocknen Glaskolben vier Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt, (bei zweistündigem Erhitzen blieb dieselbe unangegriffen) die dunkel gefärbte, erkaltete Masse in Wasser gelöst, mit Kalkhydrat neutralisirt, colirt, das ziemlich entfärbte Filtrat eingedampft, durch Schwefelsäure und Weingeist vom Kalk befreit und die freie Metamidodisulfobenzolsäure zum Theil mit kohlensaurem Barium gesättigt, worauf sich nach dem Abdampfen der Lösung fast reines saures metamidodisulfobenzolsaures Barium in röthlichen Krusten oder als krystallinisches Pulver abschied, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Die Mutterlaugen, welche stets noch kalkhaltig waren, mussten, nach dem Ausfällen des Barium's mit Schwefelsäure, nochmal mit viel Weingeist bei Seite gestellt werden, um so allen Kalk zu entfernen. Die Ausbeute an saurem Bariumsalz war in diesem Falle gleich der angewandten Menge Metamidosulfobenzolsäure. Zur Darstellung der reinen Säure wurde das saure Bariumsalz in das saure Bleisalz übergeführt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der Anfangs farblosen, allmählig sich röthlich färbenden, zur Syrupconsistenz eingedickten Lösung scheidet sich nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure die Metamidodisulfobenzolsäure in durchsichtigen, farblosen, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslichen, gut ausgebildeten Rhombenoctaedern ab, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, an der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, über Schwefelsäure aufbewahrt aber schnell verwittern.

Beim Uebergiessen der entwässerten Säure mit concentrirter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 findet unter Feuererscheinung heftige Einwirkung statt. Auf Platinblech erhitzt schmilzt sie erst in ihrem Krystallwasser und liefert dann leicht verbrennende Kohle. Sie bildet sowohl neutrale, wie saure Salze, von denen letztere bedeutend schwerer, als die ersteren löslich sind.

1,0670 Gr. zwischen Fliesspapier gut abgepresst und kurze Zeit über H_2SO_4 gestellt, verloren bei 140° 0,2282 Gr. H_2O. 0,3814 Gr. wasserfrei lieferten 0,6986 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 22,1 %.	21,4 %.
S = 25,29 %.	25,14 %.

Saures metamidodisulfobenzolsaures Blei.

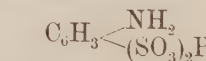


Kleine, gelblich gefärbte, zu Krusten vereinigte Blättchen, die in kaltem Wasser langsam, in heissem wenig leichter löslich, in Weingeist unlöslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

0,7140 Gr. trocken lieferten 0,3004 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
Pb = 29,1 %.	28,7 %.

Metamidodisulfobenzolsaures Blei.



Kleine, harte, etwas bräunlich gefärbte, zu Krusten vereinigte Warzen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Weingeist nicht löslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,6754 Gr. lufttrocken verloren bei 150° 0,0294 Gr. H_2O.
0,2136 Gr. wasserfrei lieferten 0,1408 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 3,8 %.	4,3 %.
Pb = 45,2 %.	45,03 %.

Saures metamidodisulfobenzolsaures Barium.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba, {}^1/_2H_2O(?)$$

Dasselbe scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in festen, aus kleinen Warzen oder Blättchen bestehenden Krusten ab, während es beim Mischen einer concentrirten Lösung des neutralen Bariumsalzes mit 1 Mol. freier Säure als Krystallmehl gefällt wird. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter, in Weingeist nicht löslich und enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,5500 Gr. lufttrock. verloren bei 150° 0,0084 Gr. H_2O.

0,5032 Gr. wasserfrei lieferten 0,1828 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 1,4 %.	1,5 %.
Ba = 21,4 %.	21,2 %.

Löslichkeit.

100 Gr. Lösg. enth. nach 24 Stdn. bei 8° 3,6033 Gr. tr. Salz.
„ „ „ „ „ 72 „ „ 8° 3,0969 „ „ „
„ „ „ „ „ 14 Tagen „ 8° 2,9682 „ „ „

Metamidodisulfobenzolsaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2\,Ba,\ 1^1/_2\,H_2O.\end{cases}$$

Dünne, meist röthlich gefärbte, in Wasser ziemlich leicht lösliche, in Weingeist unlösliche Krusten, die $1^1/_2$ Mol Krystallwasser enthalten.

0,5712 Gr. lufttrock. verloren bei 140° 0,0338 Gr. H_2O.

0,5374 Gr. wasserfrei lieferten 0,3196 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 6,5 %.	5,9 %.
Ba = 35,3 %.	34,98 %.

Saures metamidodisulfobenzolsaures Kalium.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3K.\end{cases}$$

Feine, weisse, zu Rosetten vereinigte, glänzende Säulen,

die, aus concentrirter Lösung umkrystallisirt, sich meist zu festen Krusten zusammenlagern, in Wasser leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

0,2118 Gr. trocken lieferten 0,0612 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
K = 13,5 %.	13,03 %.

Metamidodisulfobenzolsaures Kalium.

$$C_6H_3{<}^{NH_2}_{(SO_3K)_2}, H_2O.$$

Kleine, harte, gelbliche, häufig zu Krusten vereinigte, in Wasser leicht lösliche Warzen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern.

0,4856 Gr. lufttrock. verloren bei 180° 0,0232 Gr. H_2O.

0,2056 Gr. wasserfrei lieferten 0,1082 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,1 %.	4,8 %.
K = 23,8 %.	23,64 %.

Metamidodisulfobenzolsaures Ammonium.

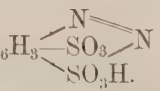
$$C_6H_3{<}^{NH_2}_{(SO_3NH_4)_2}, H_2O.$$

Gut ausgebildete, gelb bis hellbraun gefärbte, durchscheinende, in Wasser leicht lösliche, sechsseitige Prismen oder Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,5598 Gr. lufttrock. verloren bei 115° 0,0348 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,9 %.	6,2 %.

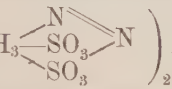
2. Diazodisulfobenzolsäure.



Die freie Diazodisulfobenzolsäure wurde ebenfalls schon von *Drebes* durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung der Metamidodisulfobenzolsäure und Fällen mit Aether als eine, nur schwierig krystallisirende Verbin-

dung erhalten. Ich sah daher gänzlich von einer Behandlung der freien Säure mit salpetriger Säure ab, sondern verwandte zu dieser Zersetzung die sauren Salze. Die erhaltenen Diazoverbindungen sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Kochen mit Wasser oder Bromwasserstoffsäure zersetzen sie sich zu den entsprechenden Phenol- resp. Bromdisulfosäuren, während sie sich bei Behandlung mit absolutem Alcohol anders verhalten, wie ich später zeigen werde. Im Uebrigen verhalten sie sich, wie die oben beschriebenen diazometadisulfobenzolsauren Salze.

Diazodisulfobenzolsaures Barium.



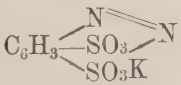
Wird in die, mit Eis abgekühlte, concentrirte Lösung des sauren metamidodisulfobenzolsauren Barium's salpetrige Säure bis zum Beginn von Stickstoffentwicklung geleitet, so beginnt, während die Farbe der Lösung unverändert bleibt, auf Zusatz von starkem Weingeist die allmählige Ausscheidung des diazodisulfobenzolsauren Barium's. Nach Verlauf mehrerer Stunden hat dasselbe sich in Form concentrisch gruppirter, weisser, zuweilen gelblich gefärbter Nadeln abgeschieden, die sich bei längerer Berührung mit Weingeist, sowie an der Luft leicht zersetzen.

0,6062 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 40 Cbc. N (0^0 u. 760 mm.) = 0,04786 Gr. N.

0,3490 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,1150 Gr. Ba SO_4.

Berechnet.	Gefunden,
N = 8,0 %.	7,89 %.
Ba = 19,6 %.	19,4 %.

Diazodisulfobenzolsaures Kalium.



Leitet man in die mit Eis gekühlte, concentrirte Lösung des sauren metamidodisulfobenzolsauren Kalium's salpetrige

Säure, so erstarrt alsbald die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei. Aus der hiervon abgesogenen Mutterlauge scheidet sich beim weiteren Einleiten von salpetriger Säure nochmal Diazoverbindung ab. Ist die Lösung des Kaliumsalzes zu verdünnt, so scheidet dieselbe sich erst auf Zusatz von Weingeist ab.

Das diazodisulfobenzolsaure Kalium bildet kleine, microscopische, an beiden Enden zugespitzte, weisse Nadeln, die sich an der Luft leicht roth färben, beim Erhitzen auf 100° schon verkohlen und kein Krystallwasser enthalten.

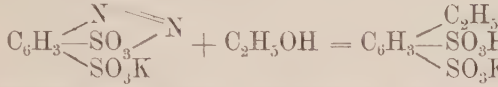
0,3338 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 24 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,028842 Gr. N.

0,1622 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,0460 Gr. K_2SO_4.

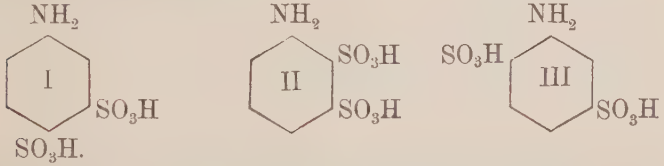
Berechnet.	Gefunden.
N = 9,2 %.	8,64 %.
K = 12,9 %.	12,7 %.

Um nun in gleicher Weise, wie bei der Disulfanilsäure, die Stellung der beiden SO_3H Gruppen zu einander, sowohl in der Metamidodisulfobenzolsäure, wie in der daraus entstehenden Diazodisulfobenzolsäure festzustellen, wurde das Kaliumsalz der letzteren mit absolutem Alcohol zum dicken Brei angerührt und in einem dickwandigen Kolben unter Druck zersetzt, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung der Geruch nach Aldehyd, wenn auch nur in geringem Maasse auftrat, während die ganze Masse sich gelb färbte. Indessen entsteht nicht, wie vorausgesetzt werden musste und wie auch *Drebes* angenommen hat, die Orthodisulfobenzolsäure, sondern die Gruppe C_2H_5O tritt an Stelle des aus dem Benzolkern austretenden Stickstoffatom's und es wird eine Oxaethyldisulfobenzolsäure, der folgende Formel $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_3H)_2\end{cases}$ zukommt, gebildet. Das Auftreten von Aldehyd scheint dadurch bedingt zu werden, dass ein geringer Theil der Diazoverbindung die gewöhnliche Zersetzung erleidet. Die oben erwähnte Zersetzung

beobachtete schon *Hayduck*[19]) beim Behandeln der Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure mit absolutem Alcohol. Dieselbe geht nach folgender Gleichung vor sich:



Es lässt sich aus diesem Verhalten der Diazodisulfobenzolsäure gegen absoluten Alcohol der Schluss ziehen, dass die zweite SO_3H Gruppe entweder zur NH_2- oder zur ersten SO_3H-Gruppe in die Ortho-Stellung tritt, zumal auch *Ladenburg*[20]) in seiner Arbeit „Condensationsvorgänge in der Orthoreihe" den Nachweis geführt hat, dass die Ortho-Verbindungen sich in vielen Fällen anders verhalten, als die Isomeren der Meta- und Parareihe. Für die Metamidodisulfobenzolsäure würden demnach, falls die letztereAnnahme richtig ist, folgende drei Formeln möglich sein.



Welche von den dreien indessen die wahrscheinlichere ist, lässt sich nicht entscheiden.

Oxaethyldisulfobenzolsäure.

Um die bei der Zersetzung des diazodisulfobenzolsauren Kalium's mit absolutem Alcohol entstehende Säure genauer zu untersuchen, wurde nach dem Abdestilliren des Weingeistes das zurückbleibende saure Kaliumsalz in das neutrale Salz verwandelt, letzteres durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle gereinigt, mittelst Phosphorpentachlorid in das Chlorür übergeführt, und dieses nach öfterem Umkrystalliren aus absolutem Aether mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 150° zersetzt. Nach dem Verdampfen der sich gleichzeitig bildenden Salzsäure erstarrt die zur Syrupconsistenz

eingedickte Flüssigkeit beim Stehen über Schwefelsäure zu einer, aus feinen Nadeln bestehenden, dunkel gefärbten, krystallinischen Masse, die an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und wieder zerfliesst. Eine Bestimmung des Krystallwassergehalt's musste demnach unterbleiben.

Oxaethyldisulfobenzolsaures Kalium.

$$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_3K)_2\end{cases}, H_2O.$$

Dasselbe wurde, wie bereits oben beschrieben, dargestellt. Es krystallisirt entweder in kleinen, durchsichtigen gelben Nadeln oder Prismen, oder in sehr harten, dunkelbraun gefärbten, häufig zu Krusten vereinigten Warzen, die in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Durch Weingeist wird dasselbe aus der wässrigen Lösung als weisses Pulver gefällt, welches sich in Wasser wieder mit gelber Farbe löst. Die damit angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

Krystallwasserbestimmung.

1) des in Nadeln krystallisirenden Salzes.

1,3142 Gr. lufttrock. verloren bei 190° 0,0694 Gr. H_2O.

2) des in Warzen krystallisirenden Salzes.

0,9310 Gr. lufttrock. verloren bei 170° 0,0516 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 4,8 %	1) 5,28 %. 2) 5,5 %.

Elementaranalyse.

I C und H Bestimmung.

Die Verbrennung des wasserfreien Salzes wurde mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,4970 Gr. wasserfrei lieferten 0,4845 Gr. CO_2 = 0,1321 Gr. C.
0,4970 Gr. wasserfrei lieferten 0,1220 Gr. H_2O 0,0135 Gr. H.

II S Bestimmung.

0,3532 Gr. wasserfrei lieferten 0,4546 Gr. $BaSO_4$ = 0,0624 Gr. S.

III K Bestimmung.

1) 0,3026 Gr. wasserfrei lieferten 0,1474 Gr. K_2SO_4.
2) 0,3372 Gr. wasserfrei lieferten 0,1626 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.		Gefunden.	
C = 26,79 %		26,58 %	
H = 2,23 %		2,72 %	
S = 17,86 %		17,67 %	
K = 21,87 %		1) 21,89 %	2) 21,68 %
O = 31,25 %		31,14 %	
100		100	

Oxaethyldisulfobenzolsaures Barium.

$$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_3)_2Ba,\ 3H_2O\ \text{od.}\ 2H_2O.\end{cases}$$

Erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Barium krystallisirt es beim vorsichtigen Abdampfen aus der syrupdicken Lösung in wenig gelblich gefärbten, harten, durchsichtigen Warzen oder in, aus microscopischen vierseitigen Säulen bestehenden Krusten. Wird die Lösung dagegen zu schnell eingedampft, so scheidet es sich als weisses, sehr weiches Krystallmehl ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich und enthält im ersteren Falle 3 Mol., im letzteren 2 Mol. Krystallwasser.

I) 1,1646 Gr. lufttrock. verloren bei 160° 0,1368 Gr. H_2O.
II) 0,7460 Gr. lufttrock. verloren bei 160° 0,0592 Gr. H_2O.
I) 0,6312 Gr. wasserfrei lieferten 0,3548 Gr. $BaSO_4$.
II) 0,6930 Gr. wasserfrei lieferten 0,3844 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.		Gefunden.	
H_2O = I. 11,46 %		I. 11,74 %	
II. 7,94 %		II. 7,92 %	
Ba = 32,85 %		I. 33,05 %	II. 32,61 %

Oxaethyldisulfobenzolchlorür.

$$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_2Cl)_2.\end{cases}$$

Das möglichst reine Kaliumsalz wurde entwässert in einer Porcellanschale mit der nöthigen Menge Phosphorpentachlorid verrieben und durch gelindes Erwärmen die Einwirkung unterstützt. Beim Uebergiessen der erkalteten Masse mit kaltem Wasser erstarrt das Chlorür zu einer festen, gelb gefärbten,

körnigen Masse, welche sich sehr leicht in Aether unter Zurücklassung eines braunen Oeles löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether und Abpressen des anhaftenden Oeles zwischen Fliesspapier, wird es in weissen, sechsseitigen Tafeln erhalten, die bei 106—108° schmelzen, auch in Benzol leicht löslich sind und damit eine krystallinische Verbindung zu bilden scheinen.

Die mit dem Chlorür angestellte Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I C und H Bestimmung.

Die Verbrennung des möglichst trockenen Chlorür's wurde mit chromsaurem Blei, unter Vorlegung einer Schicht von metallischem Kupfer, im Sauerstoffstrome vorgenommen.

0,4970 Gr. bei 60—70° getrocknet lieferten 0,5510 Gr. CO_2 = 0,1503 Gr. C.

0,4970 Gr. bei 60 -70° getrocknet lieferten 0,1250 Gr. H_2O = 0,0140 Gr. H.

II S Bestimmung.

0,4926 Gr. lufttrocken lieferten 0,7138 Gr. $BaSO_4$ = 0,09803 Gr. S.

III Cl Bestimmung.

0,3712 Gr. lufttrocken lieferten 0,3326 Gr. AgCl = 0,0823 Gr Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 30,09 %.	30,24 %.
H	= 2,51 %.	2,81 %.
S	20,06 %.	19,90 %.
Cl	= 22,26 %.	22,17 %.
O	= 25,08 %.	24,88 %.
	100.	100.

Oxaethyldisulfobenzolamid.

$$C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_2NH_2)_2.\end{cases}$$

Um das Amid darzustellen, wurde das Chlorür mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erhitzt, die noch gelblich gefärbte Lösung im Wasserbade eingedampft, der Rückstand

mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle gekocht, worauf sich das Amid beim Erkalten der filtrirten Lösung in kleinen, weissen, aus microscopischen Nadeln bestehenden Warzen oder in weissen, grösseren Nadeln, die bei 233° schmelzen, abschied.

Das Chlorür, sowie das Amid wurden bereits von *Drebes* dargestellt und von demselben für Verbindungen der Orthodisulfobenzolsäure gehalten[21]), jedoch stellen die von mir ausgeführten Analysen die Natur derselben ohne Zweifel fest.

IV. Abschnitt.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Orthoamidosulfobenzolsäure.

I. Orthoamidometadisulfobenzolsäure.

Die zur Anwendung gekommene Orthoamidosulfobenzolsäure wurde nach dem von *Limpricht*[22]) zuerst angegebenen Verfahren aus den Mutterlaugen des metanitrosulfobenzolsauren Calcium's erhalten. Um dieselbe in eine Amidodisulfosäure überzuführen, wurde die fein zerriebene, trockne Säure in gleicher Weise, wie die Metamidosulfobenzolsäure 4 Stunden mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180° erhitzt, die dunkelgefärbte Masse in Wasser gegossen, mit Kalkhydrat neutralisirt und nach Entfernung des Kalks mittelst Schwefelsäure und Weingeist, durch theilweise Neutralisation mit kohlensaurem Barium das saure Bariumsalz dargestellt.

Um hieraus die reine Säure zu erhalten, wurde dasselbe in das saure Bleisalz verwandelt und letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der zur Syrupconsistenz eingedampften und über Schwefelsäure gestellten, tief rothen Lösung scheidet sich nach mehrtägigem Stehen die reine Säure, in gleicher Weise wie die Disulfanilsäure in kleinen rothen, aus micro-

scopischen Nadeln bestehenden Warzen ab, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,8974 Gr. über H_2SO_4 getrock. verloren bei 125° 0,1118 Gr. H_2O.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 12,45 %	12,45 %

Die Orthoamidodisulfobenzolsäure bildet, wie die beiden oben beschriebenen Amidodisulfosäuren saure und neutrale Salze, von denen erstere wiederum wenig schwerer löslich sind und auch besser krystallisiren. Auf Zusatz von Brom zur verdünnten Lösung wird Tribromanilin vom Schmelzpunct 118°,5 gefällt.

Saures Orthoamidometadisulfobenzolsaures Blei.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Pb,\ H_2O$$

Kleine, meist zu Krusten vereinigte, gelbliche Prismen, die in Wasser leicht löslich, in Weingeist unlöslich sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,7994 Gr. lufttrock. verloren bei 160° 0,0208 Gr. H_2O.

0,6842 Gr. wasserfrei lieferten 0,2884 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 2,5 %	2,6 %
Pb = 29,1 %	28,8 %

Orthoamidometadisulfobenzolsaures Blei.

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Pb,\ 2H_2O.\end{cases}$$

Sehr harte, gelbliche, aus kleinen Warzen bestehende Krusten, die in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,8856 Gr. lufttrock. verlor. bei 165° 0,0650 Gr. H_2O.

0,6902 Gr. wasserfrei lieferten 0,4552 Gr. $PbSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 7,3 %	7,3 %
Pb = 45,2 %	45,0 %

Saures Orthoamidometadisulfobenzolsaures Barium.

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{matrix}\right)_2 Ba,\ H_2O.$$

Dasselbe scheidet sich aus der concentrirten Lösung als weisses krystallinisches Pulver ab, welches in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig schwerer löslich, in Weingeist unlöslich ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.

0,5978 Gr. lufttrock. verloren bei 150° 0,0178 Gr. H_2O.

0,5776 Gr. wasserfrei lieferten 0,2098 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 2,73 %	2,97 %
Ba = 21,4 %	21,2 %

Orthoamidometadisulfobenzolsaures Barium.

$$C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\(SO_3)_2\end{matrix} Ba,\ 2\ H_2O.$$

Kleine, sehr harte, zu Krusten vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche, in Weingeist unlösliche, durchsichtige Krystalle, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,6540 Gr. lufttrock. verlor. bei 170° 0,0830 Gr. H_2O.

0,5682 Gr. wasserfrei lieferten 0,3414 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 12,2 %	12,7 %
Ba = 35,3 %	35,3 %

Orthoamidometadisulfobenzolsaures Kalium.

$$C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\(SO_3\,K)_2\end{matrix},\ H_2O.$$

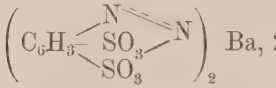
Kleine gelbliche, sehr harte, in Wasser leicht lösliche Warzen mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,5008 Gr. lufttrock. verloren bei 170° 0,0272 Gr. H_2O.

0,2798 Gr. wasserfrei lieferten 0,1478 Gr. K_2SO_4.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,2 %	5,4 %
K = 23,8 %	23,7 %

Diazometadisulfobenzolsaures Barium.



Da nur wenig Material zur Verfügung stand und wohl anzunehmen war, dass die freie Orthoamidodisulfobenzolsäure, ebenso wie die beiden früher beschriebenen Amidodisulfosäuren nur schwierig eine Diazoverbindung liefern würde, so wurde gleich zur Diazotirung das saure Bariumsalz verwandt.

Das diazometadisulfobenzolsaure Barium scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit Eis abgekühlte, concentrirte Lösung des sauren orthoamidodisulfobenzolsauren Barium's in kleinen, rhombischen Tafeln ab, die in kaltem Wasser leicht löslich sind, sich beim Kochen mit Wasser, Weingeist und Bromwasserstoffsäure unter Stikstoffentwicklung zersetzen, beim Erhitzen auf Platinblech lebhaft verkohlen und 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

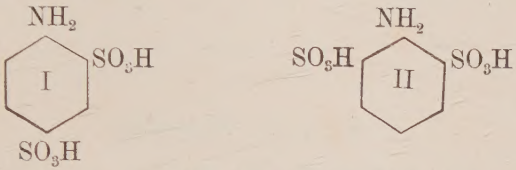
0,6324 Gr. über H_2SO_4 getrocknet lieferten 45 Cbc. N (0° u. 760 mm) = 0,04999 Gr. N.

0,6324 Gr. über H_2SO_4 getr. lieferten 0,2078 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet.	Gefunden
N = 8,0 %.	7,9 %.
Ba = 19,6 %.	19,3 %.

Zur Ermittlung der Stellung der zweiten SO_3H Gruppe in der Orthoamidodisulfobenzolsäure, wurde das diazodisulfobenzolsaure Barium mit absolutem Alcohol unter Druck zersetzt, wobei unter Stickstoffentwicklung der Geruch nach Aldehyd auftrat, das gebildete disulfobenzolsaure Barium sich als gelber Niederschlag abschied, während die freie Disulfobenzolsäure in Lösung blieb. Nach dem Abdestilliren des Weingeist's wurde das Ganze in Wasser gelöst, das Barium mit Schwefelsäure ausgefällt, das Kaliumsalz dargestellt und letzteres in das Chlorür übergeführt, welches nach mehrmaligem

Umkrystallisiren aus Aether in kleinen, weissen Säulen anschoss und bei 61° schmolz, demnach als das Metadisulfobenzolchlorür erkannt wurde. Für die Orthoamidodisulfobenzolsäure sind demnach, da die beiden SO_3H Gruppen zu einander in der Meta-Stellung sich befinden, theoretisch folgende zwei Formeln möglich.



Die erste Formel ist die bereits für die Disulfanilsäure aufgestellte. Da nun sowohl Krystallwassergehalt, wie Krystallformen der beiden erwähnten Säuren und ihrer Salze, als auch der Bariumsalze der daraus erhaltenen Diazodisulfobenzolsäuren in allen Puncten übereinstimmen, so erschien die Identität der beiden Säuren sehr wahrscheinlich.

Um dies auf einfachem Wege zu entscheiden, wurde das aus der Orthoamidometadisulfobenzolsäure dargestellte diazometadisulfobenzolsaure Barium mit Bromwasserstoffsäure zersetzt, nach dem Abdampfen der letzteren und Ausfällen des Barium's das Kaliumsalz dargestellt, welches mittelst Phosphorpentachlorid in das Brommetadisulfobenzolchlorür übergeführt wurde. Letzteres wurde nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether in kleinen, weissen Warzen oder an den Wänden des Gefässes in längeren, meist vereinigten Nadeln erhalten und schmolz bei 103°. Dasselbe ist also identisch mit dem aus der Disulfanilsäure erhaltenen Brommetadisulfobenzolchlorür (Schmelzpct. 103—105°), woraus folgt, dass die Orthoamidometadisulfobenzolsäure mit der Disulfanilsäure identisch ist.

Leider musste von einer weiteren Untersuchung dieser Brommetadisulfobenzolsäure abgesehen werden, da die zur Darstellung angewandte Orthoamidosulfobenzolsäure stets nur in geringer Menge erhalten wird und das Umkrystallisiren derselben längere Zeit erfordert.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Limpricht, sowohl für die werthvollen Rathschläge, welche er mir bei Anfertigung meiner Arbeit zu Theil werden liess, als auch für das mir bereitwilligst zur Verfügung gestellte Material meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Literatur-Nachweise.

1. Annalen d. Chem. Bd. 100, 164.
2. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, 551—552.
3. Annal. d. Chem. Bd. 188, 167 u. 170.
4. „ „ „ Bd. 120, 133.
5. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, 1653.
6. Annal. d. Chem. Bd. 188, 173.
7. „ „ „ Bd. 190. 223.
8. Jahresberichte 1876, 653.
9. Annal. d. Chem. Bd. 188, 172–173.
10. „ „ „ Bd. 190, 227.
11. Jahresberichte 1874, 678.
12. Annal. d. Chem. Bd. 120, 138.
13. „ „ „ Bd. 181, 196.
14. „ „ „ Bd. 120, 142.
16. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1875, 1429.
16. Annal. d. Chem. Bd. 181, 36.
17. „ „ „ Bd. 181, 30.
18. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1875, 1431.
19. Annal. d. Chem. Bd. 172, 215,
20. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, 1524 u 1877, 1123.
21. „ „ „ „ „ 1876, 553.
22. Annal. d. Chem. 177, 63 u. 98.

Greifswald, im November 1878.